

BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLANDDEUTSCHES
PATENTAMT

(12) **Patentschrift**
 (11) **DE 3921600 C1**

(51) Int. Cl. 5:
C 23 C 18/08
 C 23 C 18/06

(21) Aktenzeichen: P 39 21 600,4-45
 (22) Anmeldetag: 30. 6. 89
 (43) Offenlegungstag: —
 (45) Veröffentlichungstag der Patenterteilung: 4. 1. 90

89/578

DE 3921600 C1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

(30) Innere Priorität: (32) (33) (31)

02.07.88 DE 38 22 494.1

(35) Patentinhaber:

Asea Brown Boveri AG, 6800 Mannheim, DE

(22) Erfinder:

Kogelschatz, Ulrich, Dr., 5212 Hausen, DE; Esrom, Hilmar, Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., 6900 Heidelberg, DE; Sutcliffe, Emil, Dipl.-Ing. Dr., Lenzburg, CH

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

CH 6 21 152

GB 12 63 715

US 45 94 264

US-Z.: J. Vac. Sci. Technol. A4, 6, 1986, S. 3146-3152;

(54) Verfahren zur Herstellung von metallischen Schichten

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von ganzflächigen oder partiellen metallischen Schichten (2M) auf einem Substrat (1) aus einem organischen oder anorganischen Werkstoff. Die metallischen Schichten (2M) werden bis jetzt durch Auftragen einer Lösung, in der eine metallorganische Verbindung gelöst ist, auf dem Substrat (1) ausgebildet. Der aufgetragene Lösungsfilm wird anschließend getrocknet und dem Einfluß einer Lichtquelle hoher Leistung ausgesetzt. Hieran schließen sich weitere Behandlungsschritte an. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren aufzuzeigen, mit dem metallische Schichten einfacher und energiesparender auf Substrat (1) aufgetragen werden können. Hierfür wird eine pulverförmige metallorganische Verbindung auf ein Substrat (1) aufgetragen. Anschließend wird die Oberfläche (1S) des Substrats (1) der Einwirkung eines UV-Hochleistungsstrahlers (3), der eine Wellenlänge zwischen 60 nm und 320 nm aufweist, ausgesetzt. Eine Hochleistungsquecksilberlampe (3) mit einer Wellenlänge von 185 nm kann ebenfalls verwendet werden. Unter dem Einfluß dieser UV-Strahlung kommt es zu einer Zersetzung der metallorganischen Verbindung unter gleichzeitiger Bildung einer metallischen Schicht (2M).

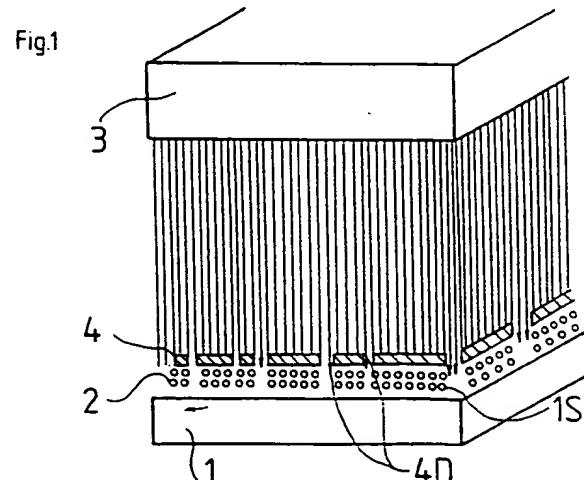
**DE 3921600 C1**

Fig.1

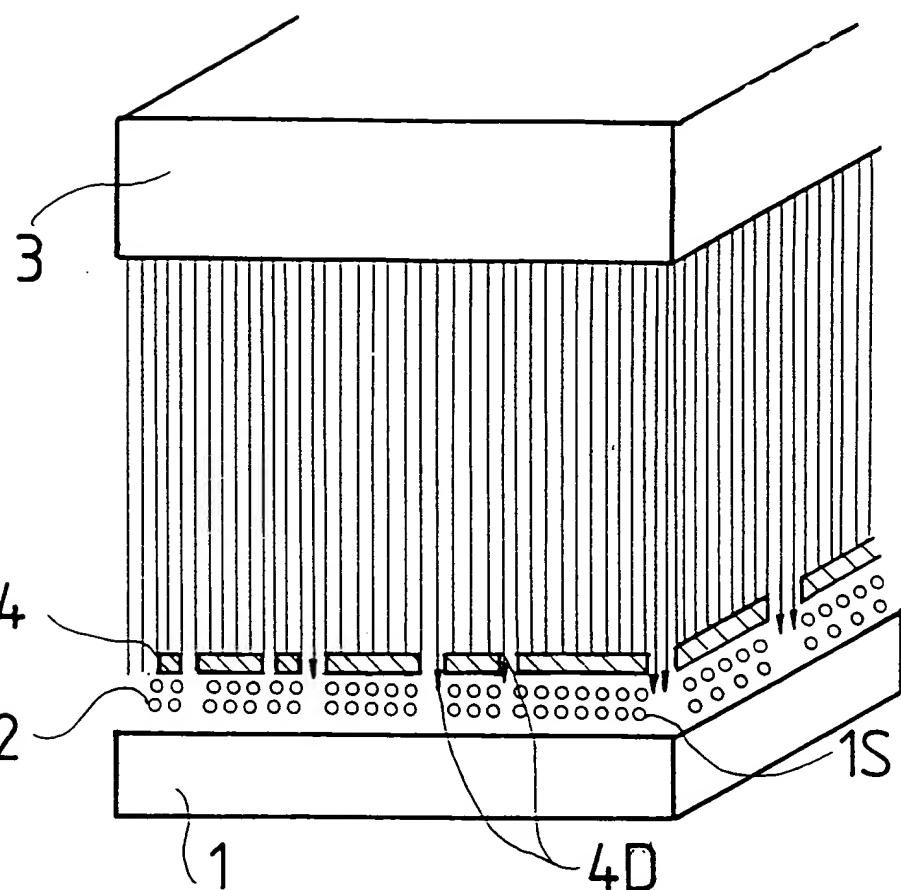


Fig. 2

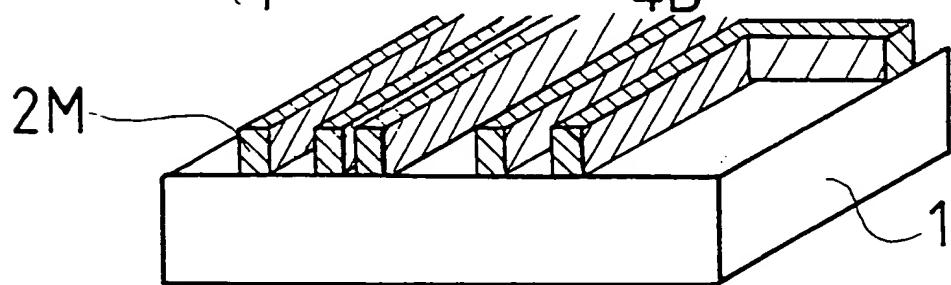
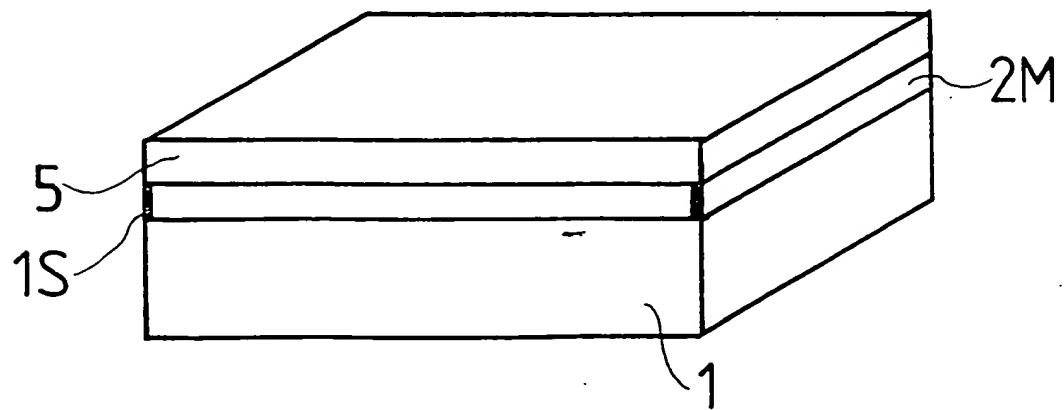


Fig. 3



Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von ganzflächigen oder partiellen metallischen Schichten gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

Aus der Mat. RES. Soc. Symp. Proc. Vol. 75, 1987 ist ein Verfahren zur Herstellung von metallischen Schichten auf einem Substrat bekannt. Bei diesem Verfahren werden in Lösungsmitteln gelöste metallorganische Verbindungen auf die Oberfläche eines Substrates aufgetragen. Zur Ausbildung einer metallischen Schicht auf dem Substrat wird die Lösung mit einer Lichtquelle hoher Leistung bestrahlt. Für die Fertigstellung der metallischen Schichten sind zusätzliche Trocknungsprozesse erforderlich.

Aus der CH-PS 6 21 152 ist ein Verfahren zum Metallisieren von Oberflächen bekannt. Hierfür wird eine Lösung, die unter Verwendung eines Metallsalzes gebildet wird, auf die zu metallisierende Oberfläche aufgetragen. Anschließend werden auf der Oberfläche unter der Einwirkung von sichtbarem Licht oder UV-Strahlung Metallkeime gebildet, die eine katalytische Wirkung der Oberfläche hervorrufen. Die eigentliche Metallisierung der Oberfläche erfolgt dann durch Eintauchen der Oberfläche in ein Metallbad.

In der GB-PS 12 63 715 ist ebenfalls ein Verfahren zur Metallisierung einer Oberfläche beschrieben. Bei der Durchführung des Verfahrens wird eine ein Metallsalz enthaltende Lösung auf die Oberfläche aufgetragen und unter Einwirkung von Licht, das bspw. von einer Quecksilberdampflampe stammt, die katalytische Reduktion der Oberfläche bewirkt, so daß anschließend die eigentliche Metallisierung der Oberfläche in einem Metallbad durchgeführt werden kann.

In der US-PS 45 94 264 ist ein Verfahren zum Aufbringen von Gallium-Arsenid auf eine Oberfläche beschrieben. Hierfür wird eine Gallium-Arsen-haltige Lösung auf die Oberfläche aufgetragen und eine Arsenid-Verbindung verdampft. Der Film wird anschließend mit Licht bestrahlt.

Aus der J. Vac. Sci. Technol. A 4 (6), Nov/Dec 1986, S. 3146 bis 3152 ist bekannt, wie durch Photolyse von Trimethylaluminium metallische Aluminiumschichten hergestellt werden können. Für die Photolyse wird Licht mit einer Wellenlänge von 180 bis 260 nm verwendet.

Der Erfindung liegt ausgehend von dem eingangs genannten Stand der Technik die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren aufzuzeigen, mit dem metallische Schichten einfacher und energiesparender als bisher auf Substrate aufgetragen werden können.

Diese Aufgabe wird erfahrungsgemäß durch die Merkmale des Patentanspruchs 1 gelöst.

Mit Hilfe des erfahrungsgemäß Verfahrens können aus pulverförmigen metallorganischen Verbindungen, die auf ein Substrat aufgetragen werden, alleine durch energiereiche UV-Photonenbestrahlung unmittelbar metallische Schichten gebildet werden. Vorzugsweise besteht der metallische Anteil der metallorganischen Verbindung aus Kupfer, Palladium, Platin oder Gold. Unter Zuhilfenahme von Masken lassen sich die metallischen Schichten an definierter Stelle auf dem Substrat ausbilden. Die nicht mit dem UV-Licht bestrahlten Pulverteilchen können anschließend problemlos von der Oberfläche des Substrats abgenommen werden. Umweltbelastende Lösungsmittel werden nicht freigesetzt. Zusätzliche Trocknungsprozesse entfallen und Benetzungsprobleme beim Auftragen der Lösung auf die Sub-

stratoberfläche treten nicht auf. Mit dem erfahrungsgemäß Verfahren können selbstverständlich auch metallische Schichten aus Lösungsmitteln abgeschieden werden. Hierfür werden die metallorganischen Verbindungen in einem Lösungsmittel gelöst und durch Tauen oder Sprühen auf die Oberfläche des Substrates aufgetragen.

Für die Bestrahlung der pulverförmigen metallorganischen Verbindung wird ein UV-Hochleistungsstrahler mit quasigepulster Betriebsart verwendet. Das von dem Hochleistungsstrahler ausgesendete Licht weist eine Wellenlänge auf, die je nach Gasfüllung des UV-Hochleistungsstrahlers zwischen 60 nm und 320 nm liegt. Anstelle des UV-Hochleistungsstrahlers kann zur Ausbildung der metallischen Schichten auf dem Substrat auch eine Hochleistungsquecksilberlampe mit einer Wellenlänge von 185 nm verwendet werden. Für die Ausbildung der metallischen Schichten werden pulverförmiger Metallacetate, Metallacetylacetone und Metallformate auf die Substratoberfläche aufgetragen. Die Dicke der aufgetragenen Pulverschicht beträgt 50 nm bis 500 nm. Das Substrat, auf welchem die metallische Schicht ausgebildet werden soll, kann aus einem organischen oder anorganischen Werkstoff bestehen. Eine besonders gute Haftfestigkeit der metallischen Schicht kann auf Substraten aus Aluminiumoxid und Aluminiumnitrid (AlN) erzielt werden. Die fertiggestellten Schichten können zusätzlich durch stromlose oder galvanische Metallisierung verstärkt werden.

Weitere erfahrungswesentliche Merkmale sind in den Unteransprüchen gekennzeichnet.

Es zeigen:

Fig. 1 Die strukturierte Beschichtung eines Substrats, Fig. 2 das beschichtete Substrat gemäß Fig. 1, Fig. 3 ein ganzflächig beschichtetes Substrat mit zusätzlicher Metallisierung.

Fig. 1 zeigt ein flächiges Substrat 1 mit rechteckigem Querschnitt, auf dessen Oberfläche eine metallische Schicht abgeschieden werden soll. Das Substrat 1 ist bei dem hier dargestellten Ausführungsbeispiel aus Aluminiumoxid (Al_2O_3) gefertigt. Die metallische Beschichtung kann jedoch auch auf anderen Substraten (hier nicht dargestellt) aus einem organischen oder anorganischen Werkstoff aufgebracht werden. Die verwendeten Substrate können jede beliebige geometrische Form aufweisen, vorzugsweise werden jedoch dünne Platten verwendet, die aus Aluminiumnitrid, Borsilikatglas, Polyimid, Gummi, Papier oder Pappe sowie aus keramisch gefüllten oder glasgewebeverstärkten Fluorkunststoffen hergestellt sind. Auf die gereinigte Oberfläche des Substrats 1 wird zunächst eine pulverförmige metallorganische Verbindung 2 aufgetragen. Die Dicke des aufgetragenen Pulvers wird so gewählt, daß die zu bildende metallische Schicht im fertigen Zustand eine Dicke von 0,5 bis 50 nm aufweist. Das verwendete Pulver weist vorzugsweise eine Korngröße von 25 bis 150 μm auf. Als metallorganische Verbindung können Metallacetate, Metallacetylacetone und Metallformate verwendet werden. Soll beispielsweise die zu bildende metallische Schicht 2M aus Palladium bestehen, so wird auf die zu beschichtende Oberfläche 1S des Substrates 1 pulverförmiges Palladiumacetat aufgetragen. Zur Ausbildung einer aus Kupfer bestehenden metallischen Schicht wird Kupferacetat oder eine andere metallorganische Verbindung aufgetragen, deren metallischer Anteil aus Kupfer besteht. Ein strukturiertes Auftragen des Pulvers ist mittels Siebdruck oder Sprühen möglich.

In definitem Abstand über der zu beschichtenden Oberfläche 1S des Substrates 1 ist ein UV-Hochleistungsstrahler 3 angeordnet. In Fig. 1 ist dieser Hochleistungsstrahler 3 nur schematisch dargestellt. Eine detaillierte Beschreibung eines solchen Hochleistungsstrahlers 3 kann der EP-OS 02 54 111 entnommen werden. Der Hochleistungsstrahler 3 besteht aus einem durch eine einseitig gekühlte Metallelektrode (hier nicht dargestellt) und ein Dielektrikum (hier ebenfalls nicht dargestellt) begrenzten und mit einem Edelgas oder Gasgemisch gefüllten Entladungsraum (hier nicht dargestellt). Das Dielektrikum und die auf der dem Entladungsraum abgewandten Oberfläche des Dielektrikums liegende zweite Elektrode sind für die durch stille elektrische Entladung erzeugte Strahlung transparent. Durch diese Konstruktion und durch eine geeignete Wahl der Gasfüllung wird ein großflächiger UV-Hochleistungsstrahler mit hohem Wirkungsgrad geschaffen. Mit einer Gasfüllung aus Helium kann eine UV-Strahlung mit einer Wellenlänge zwischen 60 und 100 nm erzielt werden. Mit einer Edelgasfüllung aus Argon kann eine UV-Strahlung im Wellenlängenbereich zwischen 107 und 165 nm erzeugt werden. Mit einer Gasfüllung bestehend aus Xenon kann UV-Strahlung mit einer Wellenlänge zwischen 160 und 190 nm erzeugt werden, wobei das Maximum dieser Wellenlänge bei 172 nm liegt. Mit Hilfe von Argonfluorid bzw. Kryptonfluorid ist der Hochleistungsstrahler 3 zur Emission von UV-Strahlung mit einer Wellenlänge zwischen 180 und 200 nm bzw. 240 und 255 nm in der Lage. Mit einem Gasgemisch aus Xenon und Chlor kann eine UV-Strahlung mit einer Wellenlänge zwischen 300 nm und 320 nm erzeugt werden. Der Hochleistungsstrahler 3 arbeitet mit einem quasigepulsten Betrieb. Soll das zu beschichtende Substrat 1 auf seiner gesamten Oberfläche mit einer Metallschicht versehen werden, so wird ein Hochleistungsstrahler 3 verwendet, dessen Strahlungsfeld der Größe der Substratoberfläche 1S entspricht. Falls die aufzutragende metallische Schicht 2M eine definierte Struktur aufweisen soll, besteht die Möglichkeit, daß zwischen dem Hochleistungsstrahler 3 und der Oberfläche 1S des Substrates 1 eine oder mehrere optische Linsen (hier nicht dargestellt) angeordnet werden. Mit deren Hilfe kann eine die gewünschte Struktur bestimmende Maske auf der Oberfläche 1S des Substrates 1 abgebildet werden. Dies ist insbesondere dann vorteilhaft, wenn die aufzutragende Schicht komplexe Strukturen wie Linien oder Spiralen aufweisen soll. Mit Hilfe der Linsen können die Strahlen so fokussiert werden, daß sie gerade die Breite dieser Linien bzw. Spiralen aufweisen. Die Maske kann jedoch auch unmittelbar über der Pulverschicht 2 positioniert werden. Die Maske 4 ist an die Abmessung der Oberfläche angepaßt und weist gerade an den Stellen, an denen die strukturierte metallische Beschichtung 2M ausgebildet werden soll, Durchlässe 4D für die von dem UV-Hochleistungsstrahler 3 kommende Strahlung auf. Die Bestrahlung der Pulverschicht 2 durch die Durchlässe 4D hindurch wird wenige Sekunden bis hin zu einigen Minuten lang durchgeführt. Diese Zeit wird von den jeweiligen Gegebenheiten bestimmt. Durch das Bestrahen der Pulverschicht 2 wird die metallorganische Verbindung unter gleichzeitiger Bildung der metallischen Schicht zerstellt. Bei Verwendung einer Maske 4 haben die gebildeten metallischen Schichten die Breite und die Länge der in der Maske 4 vorgeesehenen Durchlässe 4D. Die Pulverschichten 2, welche durch die Maske 4 vor einer Bestrahlung abgeschirmt wurden, können jetzt mit Hilfe eines Gasstrahles von

der Oberfläche 1S des Substrates 1 entfernt werden.

Anstelle des eingangs beschriebenen UV-Hochleistungsstrahlers 3 kann auch eine Hochleistungsquecksilberlampe mit einer Wellenlänge von 185 nm für die Ausbildung der metallischen Schichten eingesetzt werden. Erfindungsgemäß kann die Geometrie des verwendeten UV-Hochleistungsstrahlers 3 bzw. der Hochleistungsquecksilberlampe an die Geometrie der zu beschichtenden Substrate angepaßt werden. Es ist bspw. durchaus möglich, die Beschichtung von rechteckigen Substraten im Sekundentakt auf einem Fließband durchzuführen. Hierfür wird die Lampengeometrie auf den rechteckigen Querschnitt des zu beschichtenden Substrats abgestimmt. Zusätzlich werden die Länge der Lampe und die Geschwindigkeit des Bandes, auf welche die Substrate gelegt werden, so aufeinander abgestimmt, daß das jeweilige Substrat 1 solange unter einer Lampe 3 hindurch bewegt wird, wie es für die Ausbildung der metallischen Schicht 2M auf seiner Oberfläche 2S erforderlich ist. Die gewünschte Produktionsrate kann durch Wahl der o.g. Parameter erzielt werden.

Fig. 2 zeigt ein Substrat 1, das mit dem erfindungsgemäßen Verfahren unter Verwendung des UV-Hochleistungsstrahlers 3 und der in Fig. 1 gezeigten Maske 4 beschichtet wurde. Das Substrat 1 weist die zu Beginn des Verfahrens festgelegte strukturierte Beschichtung auf, die zum einen mit Hilfe der Maske 4 und zum anderen durch ein gezieltes Auftragen der pulverförmigen metallorganischen Verbindung erreicht wird. In Fig. 3 ist ein weiteres Substrat 1 dargestellt, dessen Oberfläche 1S vollständig von einer metallischen Schicht 2M überzogen ist. Die Ausbildung dieser metallischen Schicht 2M erfolgt wiederum durch Auftragen einer metallorganischen Verbindung in Pulverform auf die Oberfläche 1S des Substrates 1. Anschließend wird die Pulverschicht 2 komplett von dem UV-Hochleistungsstrahler 3 bestrahlt, so daß das gesamte Pulver zerstellt und in eine metallische Schicht 2M umgewandelt wird. Die in Fig. 3 dargestellte Metallschicht 2M ist zusätzlich durch einen weiteren metallischen Überzug 5 verstärkt. Dieser metallische Überzug 5, der aus Kupfer oder einem anderen Metall bestehen kann, läßt sich durch stromlose oder galvanische Metallisierung ausbilden. Die in Fig. 2 dargestellten strukturierten Metallschichten 2M können in gleicher Weise verstärkt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von ganzflächigen oder partiellen metallischen Schichten (2M) aus einer metallorganischen Verbindung auf einem Substrat (1) durch Bestrahlung, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung der ganzflächigen oder partiellen metallischen Schichten (2M) eine pulverförmige metallorganische Verbindung in Form eines Metallacetats, eines Metallacetylacetonats oder eines Metallformiats, deren metallischer Bestandteil durch Palladium, Kupfer, Platin oder Gold gebildet wird, in einer Dicke zwischen 0,5 und 500 nm auf das Substrat (1) aufgetragen und mit UV-Strahlung mit einer Wellenlänge zwischen 60 nm und 320 nm vollständig oder partiell bestrahlt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung der ganzflächigen oder partiellen metallischen Schichten (2M) ein Hochleistungsstrahler (3) verwendet wird, der eine Gasfüllung aufweist und UV-Strahlung im Wellen-

längenbereich zwischen 60 und 320 nm erzeugt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung der ganzflächigen oder partiellen metallischen Schichten (2M) ein in der EP-OS 02 54 111 offenbarer UV-Hochleistungssstrahler (3) mit einer Gasfüllung aus Helium, Argon, Argonfluorid, Kryptonfluorid, Xenon oder einem Gemisch aus Xenon und Chlor verwendet wird, der eine Wellenlänge zwischen 60 nm und 320 nm erzeugt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung der ganzflächigen oder partiellen metallischen Schichten (2M) eine Hochleistungsquecksilberlampe mit einer Wellenlänge von 185 nm verwendet wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die ganzflächigen oder partiellen metallischen Schichten (2M) durch stromlose oder galvanische Metallisierung verstärkt werden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die ganzflächigen oder partiellen metallischen Schichten (2M) auf die Oberfläche (1S) von Substraten (1) aus organischen oder anorganischen Werkstoffen aufgetragen werden.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

30

35

40

45

50

55

60

65